

PRODUCTION OF 1-HEXENE

Publication number: JP9268133

Publication date: 1997-10-14

Inventor: MIMURA HIDEYUKI; AOYAMA TAKAMITSU;
YAMAMOTO TOSHIHIDE; OGURI MOTOHIRO; KOIE
YASUYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- international: **B01J31/34; C07C2/08; C07C2/26; C07C11/107;
C08F4/60; C08F4/69; C08F10/00; C08F10/02;
B01J31/26; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00;
C08F10/00; (IPC1-7): C07C11/107; B01J31/34;
C07C2/08; C07C2/26; C08F4/69; C08F10/02**

- European:

Application number: JP19960080037 19960402

Priority number(s): JP19960080037 19960402

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9268133

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing 1-hexene by trimerizing ethylene in the presence of a catalyst comprising a chromium compound, an alkyl metal compound and an imide compound, capable of highly selectively obtaining the 1-hexene by adding a specific heterogeneous element-containing organic compound in a specified amount to the reaction system. **SOLUTION:** This method for producing 1-hexene comprises trimerizing ethylene in the presence of a catalyst comprising a chromium compound, an alkyl metal compound and highly safe and easily handleable imide compound. Therein, one or more kinds of heterogeneous element-containing organic compounds selected from the group consisting of an oxygen-containing organic compound, a sulfur-containing organic compound and a phosphorus-containing organic compound is added to the reaction system in an amount of 0.1-100000 equivalents per mole of the chromium compound. The oxygen-containing organic compound includes carboxylic acids, carboxylate esters and ketones. The sulfur-containing organic compound includes thiol compound, sulfonate esters and sulfide compounds. The phosphorus-containing organic compound includes phosphine compounds, phosphine oxide compounds and phosphite compounds.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268133

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

|                                      |       |         |                |        |
|--------------------------------------|-------|---------|----------------|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>4</sup>             | 識別記号  | 序内整理番号  | F I            | 技術表示箇所 |
| C 0 7 C 11/107                       |       | 6958-4H | C 0 7 C 11/107 |        |
| B 0 1 J 31/34                        |       |         | B 0 1 J 31/34  | Z      |
| C 0 7 C 2/08                         |       | 6958-4H | C 0 7 C 2/08   |        |
| 2/26                                 |       | 6958-4H | 2/26           |        |
| C 0 8 F 4/69                         | M F G |         | C 0 8 F 4/69   | M F G  |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く |       |         |                |        |

(21) 出願番号 特願平8-80037

(22) 出願日 平成8年(1996)4月2日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新陽市開成町4560番地

(72) 発明者 三村 英之

三重県四日市市羽津乙129

(72) 発明者 青山 隆充

三重県四日市市羽津乙129

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3-5-1

(72) 発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6-7-8

(72) 発明者 鯉江 泰之

三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54) 【発明の名称】 1-ヘキセンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンを三量化する反応において、取り扱いが容易で、かつ高活性な触媒系を用い、しかも高選択的に1-ヘキセンを製造する方法を提供する。

【解決手段】 クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなるクロム触媒の存在下にエチレンを三量化する反応において、該系含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びリン含有有機化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種以上のヘテロ元素含有有機化合物を、クロム化合物1モル当たり0.1~100.000当量の割合で反応系に添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなるクロム触媒の存在下にエチレンを三量化する反応において、酸素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びリン含有有機化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種以上のヘテロ元素含有有機化合物を、クロム化合物1モル当たり0.1～100、000当量の割合で反応系に添加することを特徴とする1-ヘキシンの製造方法。

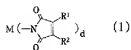
【請求項2】酸素含有有機化合物がカルボン酸類、カルボン酸エステル類、カルボン酸無水物類、ケトン類、エーテル類、フラン類及びアルコール類からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の1-ヘキシンの製造方法。

【請求項3】硫黄含有有機化合物がチオール類、スルホン酸エステル類、スルフィド類、ジスルフィド類及びチオフェン類からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の1-ヘキシンの製造方法。

【請求項4】リン含有有機化合物がホスフィン類、ホスフィンオキシド類、ホスファイト類及びホスフェート類からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載の1-ヘキシンの製造方法。

【請求項5】イミド化合物が下記一般式(1)

【化1】



(式中、dは1～4の整数である。Mは水素、又は周期律表第ⅠA、ⅡA、ⅢB、ⅣB、ⅤB若しくはⅥB族の置換基含有又は無置換の金属元素を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、又はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が炭素-炭素結合により結合した環状置換基からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載の1-ヘキシンの製造方法。

【請求項6】クロム化合物が下記一般式(2)



(式中、mは1～6の整数であり、nは0～4の整数である。またAは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アレーン、アルコキシ基、カルボキシレート基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル並びに酸素からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ば

れた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項5に記載の1-ヘキシンの製造方法。

【請求項7】アルキル金属化合物が下記一般式(3)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であり、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物、又はアルミノキサンであることを特徴とする請求項1乃至6に記載の1-ヘキシンの製造方法。

【請求項8】請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のクロム触媒に更に下記一般式(4)



(式中、Iは0～4の整数であり、Jは0～1の整数であり、またkは1～4の整数である。R<sup>+</sup>は水素又は炭素数1～20の炭化水素を表し、M<sup>+</sup>は周期律表第ⅠA、ⅡA、ⅢB、ⅣB、ⅤB若しくはⅥB族の元素を表し、X<sup>+</sup>はハロゲン原子より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示されるハロゲン化合物が含まれることを特徴とする1-ヘキシンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化による1-ヘキシンの製造方法に関する。本発明で得られる1-ヘキセンは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーや可塑剤原料として極めて有用な化合物である。

## 【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化する反応において、クロム触媒を用い1-ヘキセンを製造することは公知である。例えば、米国特許第3347840号明細書及び特開62-265237号公報には、クロム化合物、アルミノキサンとジメトキシエタン等のエーテル化合物からなる触媒系が、又特開6-239920号公報には、クロム化合物、ヒオール含有化合物、金属アルキルからなる触媒系が開示されている。

【0003】一方、先に本発明者らは、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなる取り扱いの容易なオレフィンの低重合触媒、及びそれを用いたオレフィンの低重合反応を提案した。この方法に従えば、オレフィンの低重合反応、特にエチレンの三量化反応により、1-ヘキセンを高活性で得ることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、クロム触媒を用いるエチレンの三量化反応においては、三量化反応終

【0012】(式中、 $d$ は1~4の整数である。Mは水

素、又は周期律表第ⅠA、ⅠA、ⅠB、ⅠB、ⅠⅠB若しくはⅠVB族の置換基含有又は無置換の金属元素を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、又はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が炭素-炭素結合により結合した環状置換基からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示されるイミド化合物が好ましく用いられる。より好ましくはマレイミド、N-(トリメチルシリル)マレイミドやN-(トリブチルチン)マレイミドが用いられる。また、前記イミド化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0013】ここで、金属イミドとは、イミドから誘導される金属イミド、あるいはこれらの混合物であり、具体的にはイミドと、ⅠA族、ⅠA族、ⅠB族、ⅠB族、ⅠⅠB族及びⅠVB族から選択される金属との反応により得られるイミド化合物である。この金属イミド化合物の合成法は、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、ⅠA及びⅠA族金属のイミド化合物は、リチウム、ブチリチウム、ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、臭化メチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のⅠA及びⅠA族金属化合物とイミド化合物を反応させることで合成できる。又、ⅠB及びⅠB族金属のイミド化合物は、硝酸銀、塩化銀、塩化水銀等のⅠB及びⅠB族金属化合物とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させることで合成できる。ⅠⅠB及びⅠVB族金属のイミド化合物は、トリメチルシリルクロリド、トリブチルシリルクロリド、トリブチルチンクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド等のⅠⅠB及びⅠVB族の金属塩化物とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させたり、前記のⅠⅠB及びⅠVB族の金属塩化物とⅠA、ⅠA、ⅠB、ⅠB族の金属イミド化合物を反応させたり、又、トリブチルチンクロリド、トリブチルアルミニウムクロリド等のⅠⅠB及びⅠVB族の金属塩化物とイミド化合物を反応させることで合成できる。具体的には、*Polymer Journal*, 24, 679 (1992)によれば、N-(トリアルキルシリル)マレイミドは、マレイミド又は銀マレイミドとトリアルキルシリルクロリドを3級アミン化合物存在下で反応させ、次いで蒸留または再結晶して合成される。また、*Journal of Organic Chemistry*, 39, 21 (1974)によれば、銀マレイミドは、マレイミドと硝酸銀をエタノール/ジメチルスルホキシド中で苛性ソーダ存在下で反応させて合成される。【0014】イミド化合物の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.1～1.000当量であり、好ましくは0.5～500当量、より好ましくは1～300当量である。イミド化合物の使用量がクロム化合物1モルに対して0.1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られず、多量のポリマーを醸生する。一方、使用量

がクロム化合物1モルに対して1.000当量を超える場合には触媒活性が低下する傾向にあり経済的に好ましくない。

【0015】本発明で使用するクロム化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(2)



(2)

(式中、mは1～6の整数であり、nは0～4の整数である。またAは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アレーン、アルコキシ基、カルボキシレート基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル基並びに酸素からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0016】上記一般式(2)において、炭素数1～20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アルキル基、ネオペンチル基、シクロペンタジエニル基、ヘンタメチルシクロペンタジエニル基又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数6～20のアリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基又はトリル基等が挙げられる。炭素数6～20のアレーンとしては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、エチルベンゼン又はメキسامチルベンゼン等が挙げられる。炭素数1～20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。炭素数1～20のカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシ2-エチルヘキサノエート基、イソオクタンエート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、オレエート基、ベンゾエート基、又はナフテネート基等が挙げられる。炭素数1～20のβ-ジケトナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジジオナート基、1, 3-ブタンジジオナート基、2-メチル-1, 3-ブタンジジオナート基、ペンゾイルアセトナート基等が挙げられる。炭素数1～20のβ-ケトエステル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセテート基等が挙げられる。アミド基としては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルアミド基

又はジシクロヘキサリ amid 基が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。上記一般式(2)において、窒素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ピリジン、アミド、又はニトリル等が挙げられる。リン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィン、ホスファイト、又はホスフィンオキシド等が挙げられる。酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、水、無水カルボン酸、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等であり、硫黄含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルフォン、チオフェン、又はスルフィド等が挙げられる。

【0017】上記一般式(2)で示されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロム(II)ジメチル、クロム(III)トリメチル、クロム(IV)テトラメチル、クロム(III)トリス(η-アリル)、ニクロム(III)テトラキス(η-アリル)、クロム(IV)テトラキス(ネオペンチル)、クロム(IV)テトラキス(トリメチルシリルメチル)、クロム(III)ビス(シクロペンタジエニル)、クロム(II)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)、クロム(III)トリス(η-アリル)、クロム(IV)テトラキス(η-アリル)、クロム(III)ジフェニル、クロム(0)ビス(ベンゼン)、クロム(II)ジフェニル(ベンゼン)、クロム(0)ビス(エチルベンゼン)、クロム(0)ビス(ヘキサメチルベンゼン)、クロム(I)シクロペンタジエニル(ベンゼン)、クロム(IV)テトラメトキシド、クロム(IV)テトラエトキシド、クロム(IV)テトラプロポキシド、クロム(IV)テトラブトキシド、クロム(IV)テトラヘキシルオキシド、クロム(IV)テトラステアロイルオキシド、クロム(IV)テトラフェノキシド、クロム(II)ビス(アセテート)、クロム(III)トリス(アセテート)、クロム(III)ビス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(ブチレート)、クロム(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)ビス(イソオクタート)、クロム(III)トリス(イソオクタート)、クロム(III)トリス(オキシシ-2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ジクロロエチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ネオペンタノエート)、クロム(II)ビス(ネオペンタノエート)、クロム(III)トリス(ラウレート)、クロム(II)ビス(ラウレート)、クロム(III)トリス(ステアレート)、クロム(II)ビス(ステアレート)、クロム(III)トリス(オレエート)、クロム(II)ビス(オレ

エート)、クロム(III)トリス(ペンゾエート)、クロム(II)ビス(ナフテネート)、クロム(III)トリス(ナフテネート)、クロム(II)オキサレート、クロム(II)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジジオナート)、クロム(III)トリス(1, 3-ブタンジジオナート)、クロム(III)トリス(2-メチル-1, 3-ブタンジジオナート)、クロム(III)トリス(ベンゾイルアセトナート)、クロム(III)トリス(ジメチルアミド)、クロム(III)トリス(ジシクロヘキサリ amid)、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、塩化クロミル、過塩素酸クロム、二酸化ヒドロキシクロム、硝酸クロム等が挙げられる。

【0018】さらに、トリクロロリアネリウム(III)、ジクロロビス(ビリジン)クロム(II)、ジクロロビス(4-エチルビリジン)クロム(II)、トリクロロトリビリジニウム(III)、トリクロロトリス(4-イソプロピルビリジン)クロム(III)、トリクロロトリス(4-エチルビリジン)クロム(III)、トリクロロトリス(4-フェニルビリジン)クロム(III)、トリクロロ(1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)クロム(III)、ジクロロジニトロシルビス(4-エチルビリジン)クロム(II)、ジクロロジニトロシルビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(II)、トリクロロトリス(トリフェニルホスフィン)クロム(III)、ダイマー、トリクロロトリス(ブチルアセテート)クロム(III)、トリクロロトリス(エチルアセテート)クロム(III)、トリクロロトリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、トリクロロトリス(ジオキサン)クロム(III)、トリクロロトリス(iso-プロパノール)クロム(III)、トリクロロトリス(2-エチルヘキサノール)クロム(III)、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、クロム(III)トリス(アセテート)無水酢酸付加物、ヒドリドリカルボニル(η-シクロペンタジエニル)クロム(III)等が挙げられる。

【0019】これらのうち取り扱いやすさ及び安定性の面から、カルボキシレート基を有するクロムカルボキシレート化合物及びβ-ジケトナート基を有するクロムβ-ジケトナート化合物が好ましく用いられる。より好ま

しくは、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ナフテネート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)が用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0020】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(3)



(式中、 $p$ は $0 < p \leq 3$ であり、 $q$ は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は $1 \sim 3$ である。 $M$ はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ホロン又はアルミニウムを表し、 $R$ は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基となる群より選ばれた少なくとも1種以上を表し、 $X$ は水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物、又はアルミノキサンが好適なものとして挙げられる。

【0021】上記一般式(3)において、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

【0022】なお、上記一般式(3)において、 $M$ が $A$ 1で、 $p$ と $q$ がそれぞれ1, 5のとき、 $A1R_{1+p}X_{1+q}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、恒用的に $A1_3R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0023】上記一般式(3)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、 $n$ -ブチルリチウム、 $s$ -ブチルリチウム、 $t$ -ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、エチルイソブチルアルミニウム、トリ $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリ $n$ -オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエ

トキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0024】本発明において使用されるアルミノキサンとは、前記のアルキルアルミニウム化合物と水とを一定範囲内の量比で反応させて得られる加水分解生成物である。アルキルアルミニウム化合物を加水分解する方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、(1)アルキルアルミニウム化合物そのまま、又は有機溶媒への希釈溶液に水を接触させる方法、(2)アルキルアルミニウム化合物と塩化マグネシウム・6水塩、硫酸鉄・7水塩、硫酸銅・5水塩等の金属塩の結晶水と反応させる方法、等が採られる。具体的には、前記の特開62-265237号公報や特開62-148491号公報に開示されている。加水分解を行う際のアルキルアルミニウム化合物と水とのモル比は通常 $1:0$ 、 $4:1$ 、 $1:2$ 、好ましくは $1:0$ 、 $5:1$ 、 $1:0$ である。

【0025】これらのアルキル金属化合物のうち入手の容易さ及び活性の面からトリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウムが好ましく用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。アルキル金属化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して通常 $0.1 \sim 10$ 、 $0.00$ 当量であり、好ましくは $3 \sim 3.000$ 当量、より好ましくは $10 \sim 2,000$ 当量である。

【0026】本発明のクロム触媒は、前記のクロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物を原料として、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量体反応原料であるエチレンの存在下にクロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物を接触させて触媒を調製し、接触と同時に三量化反応を開始する方法(以下、同時触媒調製法と称する)、またはクロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物を前もって接触させて触媒を調製した後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法(以下、事前触媒調製法と称する)が採られる。具体的には、同時触媒調製法の場合は、(1)クロム化合物、アルキル金属化合物、イミド化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物、イミド化合物及びエチレンを導入する、(3)クロム化合物、イミド化合物を含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する

【0031】一般式(4)のハロゲン化物としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、アシルクロリド、アシルクロリド、ヘキシルクロリド、ヘプチルクロリド、オクチルクロリド、ノニルクロリド、デシルクロリド、ラウリルクロリド、メルカプトミド、プロピルブロミド、ブチルブロミド、アシルブロミド、ヘキシルブロミド、エチルヘキシルフロミド、ノニルフロミド、セチルフロミド、ジブロモエタン、ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジクロロブタン、シクロヘキシルフロミド、クロロホルム、四氯化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、クロロペンゼン、塩化トリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、三氯化ナトリウム、三氯化アルミニウム、三氯化鉄、四氯化ケイ素、四氯化ゲルマニウム、四氯化ゲルマニウム、塩化第一すず、塩化第二すず、ヨウ化すず、三氯化トリウム、五氯化トリウム、三氯化アンチモン、五氯化アンチモン、三氯化アンチモン、三ふ化アンチモン、五ふ化アンチモン、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムアイソグイド、ジェチルアルミニウムクロリド、ジェチルアルミニウムフロミド、ジェチルアルミニウムアイソグイド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジフロミド、エチルアルミニウムジアイソグイド、ジイソプヒルアルミニウムクロリド、ジイソプヒルアルミニウムクロリド、イソプヒルアルミニウムジクロリド、ジヘキシルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルフロミド、ジメチルシリルジクロリド、メチルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、ジフェニルシリルクロリド、メチルジクロロシラン、トリメチルシリルクロリド、ジブチルナジクロリド、ブチルナジクロリド、トリエチルナジクロリド、ジフェニルナジクロリド、フェニルナジクロリドが挙げられる。これらのうち取扱い易く経済性の面から塩化ホウ素が好ましく用いられ、より詳しくは以下に説明する。



ウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、塩化第二、四塩化ゲルマニウム、五塩化アンチモンが用いられる。これらのハロゲン化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0032】ハロゲン化合物の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなるクロム触媒の調整時に添加してもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接添加してもよい。またこのハロゲン化合物の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.2～5.000当量であり、好ましくは0.5～2.000当量、より好ましくは1～1.000当量である。

【0033】本発明によれば、上記の如く調整されたクロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなる触媒系に、更にルイス酸を添加し、オレフィンの低重合反応用触媒として供される。ルイス酸の共存により触媒活性の向上の効果が認められる。

【0034】本発明において使用されるルイス酸は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(5)M(Ar)<sub>3</sub> (5)

(式中、1は2～4の整数であり、Mは周期律表第ⅠB、ⅡB又はⅢB族の元素を表し、Arはアリール基より選ばれた少なくとも一種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0035】一般式(5)のルイス酸としては、例えば、トリス(2-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ゲルマニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)スズ、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボロン等が挙げられる。これらのうち入手の容易さおよび活性の面からトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが好ましく用いられる。これらのルイス酸は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。また、上記のハロゲン化合物と混合して用いることも可能である。

【0036】ルイス酸の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなる触媒の調整時に添加してもよいし、また低重合反応系に直接添加してもよい。またこのルイス酸の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.1～2.000当量であり、好ましくは0.5～1.500当量、より好ましくは1～1.000当量である。ルイス酸の使用量がクロム化合物1モルに対して0.1当量未満の場合は低重合反応活

性が十分得られない。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して2.000当量を超える場合には触媒活性が増加せず経済的に好ましくない。

【0037】本発明によれば、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなるクロム触媒の存在下にエチレンを三量化する反応において、酸素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びリン含有有機化合物からなる群より選ばれた一種以上のヘテロ元素含有有機化合物が反応系に添加される。

【0038】上記の酸素含有有機化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘキサノ酸、ステアリン酸、オレイン酸、安息香酸等のカルボン酸類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸ブチル等のカルボン酸エステル類、コハク酸無水物、フタル酸無水物、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物等のカルボン酸無水物類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、ジエトキシジフェニルエーテル、ジエトキシジメチルシラン等のエーテル類、フラン、2-メチルフラン、3-メチルフラン等のフラン類、メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、フェノール等のアルコール類が挙げられる。硫黄含有化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、メルカプタン、チオフェノール等のチオール類、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸デシル等のスルホン酸エステル類、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジシクロヘキシルスルフィド、ジフェニルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン等のスルフィド類、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジプロピルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド等のジスルフィド類、チオフェン、2-メチルチオフェン、3-メチルチオフェン、2,3-ジメチルチオフェン、2-エチルチオフェン、ベンゾチオフェン等のチオフェン類が挙げられる。リン含有化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスフィン等のホスフィン類、トリフェニルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類、トリフェニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリシク

ロヘキシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリエチルホスファイト等のホスファイト類、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のホスフェート類が挙げられる。

【0039】これらのうち安定性の面から、エーテル類、チオフェン類が好ましく用いられ、より好ましくは1、2-ジメトキシエタン、チオフェンが用いられる。また、上記ヘテロ元素含有有機化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0040】ヘテロ元素含有有機化合物の添加時期は、特に制限するものではないが、クロム触媒の調製時にあらかじめ添加しておいてもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接添加してもよい。ここで、前記の事前触媒調製法による触媒の調製段階でヘテロ元素含有有機化合物を添加すると触媒活性が著しく低下する場合があります。事前触媒調製法においてはヘテロ元素含有有機化合物の添加はエチレンの三量化反応系に直接添加することが好ましい。またヘテロ元素含有有機化合物の使用量は、通常クロム化合物1モル当たり0.1~100,000当量の割合で反応系に添加することが好ましく、より好ましくは0.5~75,000当量、さらに好ましくは1~50,000当量である。ヘテロ元素含有有機化合物の使用量が仕込み溶液の100,000当量より多い場合は触媒活性が低下する傾向にあり経済的に好ましくない。これらヘテロ元素含有有機化合物をエチレンの三量化反応系に添加すると、C6選択率(生成液体中の炭素数6のオレフィン選択率)が向上する。

【0041】このようにして調整されたクロム触媒を用いてエチレンの三量化反応を行なう。本発明においてクロム触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、三量化反応液1リットルあたり、クロム化合物が0.001マイクログラム~100ミリモル、好ましくは0.01マイクログラム~10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0042】本発明における三量化反応の温度は、通常-100~250℃であるが、好ましくは0~200℃である。反応圧力は、三量化反応系がエチレン雰囲気であれば、特に制限されないが、通常、絶対圧で0~3,000k $\text{g}/\text{cm}^2$ であり、好ましくは0~300k $\text{g}/\text{cm}^2$ である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常5秒~6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、三量化反応の

すべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0043】本反応は、同分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。三量化反応終了後、反応液に例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した廃クロム触媒は公知の脱炭処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリマーは、反応流出口で公知の遠心分離法や生成1-ヘキセンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0044】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

温度計、触媒フィード管及び攪拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.885mmol/Lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液1.1ml、0.60mmol/Lのマレイミド/シクロヘキサン溶液100mlおよび27.3mmol/Lの1,2-ジメトキシエタン2.2mlを反応容器側面に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に、188mmol/Lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液2.3ml、73.9mmol/Lのジエチルアルミニウムクロリド/シクロヘキサン溶液2.2mlを仕込んだ。

【0045】反応容器を120℃に加熱し、攪拌速度を1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりトリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロリドの混合溶液が反応容器側面に導入され、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を40k $\text{g}/\text{cm}^2$ となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0046】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを真空乾燥、減圧下で乾燥(1mmHg、100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0047】実施例2~9

1, 2-ジメトキシエタンの代わりに、表1, 2に示すヘテロ元素含有有機化合物を用い、さらに表1に示す反応条件にしたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1, 2に示す。

【0048】実施例10

100mlシュレンク管にマレイミドを5, 8mg (60μmol)を秤取り、乾燥シクロヘキサン100mlに溶解させ、0.885mmol/Lのクロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液1, 1mlを入れ混合した。0.188mmol/Lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液2, 3ml, 73, 9mmol/Lのジエチルアルミニウムクロリド/シクロヘキサン溶液2, 2mlを加え、室温で1時間攪拌して、触媒溶液を調製した。

【0049】温度計、触媒フィード管および攪拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。前記の触媒溶液を全量容器に仕込み、さらに21, 5mmol/Lのチオフェン/シクロヘキサン溶液2, 8mlを添加した。攪拌速度を1, 000rpmに調整し、反応容器を120℃に加熱後、反応容器内の絶対圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込みエチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を壺塞で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0050】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg, 100℃)してその重量を測定した。結果を表2に示す。

【0051】実施例11

温度計、触媒フィード管及び攪拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真

空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.189mmol/Lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3, 2mlと乾燥したシクロヘキサン25mlを反応容器側面に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に9, 80mmol/Lのクロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液2, 1mlおよび0.750mmol/Lのマレイミド/シクロヘキサン溶液80ml及び21, 5mmol/Lのチオフェン/シクロヘキサン溶液2, 8mlを仕込んだ。

【0052】反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1, 000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物とマレイミドの混合溶液が反応容器側面に導入され、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を壺塞で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0053】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg, 100℃)してその重量を測定した。結果を表2に示す。

【0054】比較例1

1, 2-ジメトキシエタンを添加しなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表2に示す。

【0055】比較例2

チオフェンを添加しなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表2に示す。

【0056】

【表1】



|              | 実施例9                  | 実施例10                 | 実施例11                 | 比較例1                  | 比較例2                  |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 触媒系          |                       |                       |                       |                       |                       |
| Cr化合物        | Cr(2-Bu) <sub>3</sub> | Cr(1-Bu) <sub>3</sub> | Cr(2-Bu) <sub>3</sub> | Cr(2-Bu) <sub>3</sub> | Cr(2-Et) <sub>3</sub> |
| μmol         | 1.0                   | 1.0                   | 20.6                  | 1.0                   | 20.6                  |
| イミド化合物       | マレイミド                 | マレイミド                 | マレイミド                 | マレイミド                 | マレイミド                 |
| μmol         | 60.0                  | 60.0                  | 60.0                  | 60.0                  | 60.0                  |
| アルキル金属化合物    | Et <sub>3</sub> Al    | Et <sub>3</sub> Al    | Et <sub>3</sub> Al    | Et <sub>3</sub> Al    | Et <sub>3</sub> Al    |
| μmol         | 430                   | 430                   | 500                   | 430                   | 600                   |
| ハロゲン化物       | Et <sub>3</sub> AlCl  | Et <sub>3</sub> AlCl  | —                     | Et <sub>3</sub> AlCl  | —                     |
| μmol         | 150                   | 150                   | —                     | 150                   | —                     |
| ヘテロ元素含有有機化合物 | ナロフェン                 | ナロフェン                 | ナロフェン                 | —                     | —                     |
| μmol         | 50000                 | 60.0                  | 60.0                  | —                     | —                     |
| 反応条件         |                       |                       |                       |                       |                       |
| 反応温度         | ℃                     | 120                   | 80                    | 120                   | 80                    |
| エチレン圧        | kg/cm <sup>2</sup>    | 40                    | 40                    | 40                    | 40                    |
| 反応時間         | 分                     | 30                    | 30                    | 30                    | 30                    |
| 結果           |                       |                       |                       |                       |                       |
| 触媒活性         | kg-1-ヘキセン/g-Cr・時間     | 49.3                  | 305                   | 3.5                   | 278                   |
| 液体           | wt%                   | 97.3                  | 98.7                  | 84.6                  | 98.5                  |
| 固体 (PE)      | wt%                   | 1.7                   | 1.3                   | 15.6                  | 1.5                   |
| 液体中の生成物分布    | wt%                   |                       |                       |                       |                       |
| C4           | 0.3                   | 0.7                   | 6.2                   | 0.1                   | 10.7                  |
| C6           | 92.1                  | 87.9                  | 73.4                  | 86.7                  | 62.5                  |
| C8           | 1.0                   | 1.1                   | 2.6                   | 0.9                   | 3.5                   |
| C10+         | 6.6                   | 10.3                  | 17.9                  | 12.2                  | 25.9                  |
| C6純度         | wt%                   | 95.2                  | 93.7                  | 93.0                  | 92.6                  |

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、アルキル金属化合物及び安定性の高い取り扱いの容易なイミド化合物からなるクロム触媒の存在下にエチレンを三量化

する反応において、ヘテロ元素含有有機化合物を反応系に添加すると高選択的に1-ヘキセンを得ることができ

【0059】

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C08F 10/02

識別記号

片内整理番号

FI

C08F 10/02

技術表示箇所